

Quick Search	Why are some law documents declassified by certain documents?
Advanced Search	Why does a list of documents with the heading "Also published as" sometimes appear, and what are these documents?
Number Search	What does A1, A2, A3 and B stand for after an EP publication number in the "Also published as" list?
Last result list	What is a "card" document?
My patents list	What are "old" documents?
Classification Search	What information will find if I click on the link "View documents in the European Register"?
Help	Why do I sometimes find the abstract of a corresponding document?
	Why isn't the abstract available for EP documents?
	What is a "misaki"?

HEAT SHRINKABLE FILM, LABEL USING THE SAME, AND CONTAINER

Patent number: JP2003062903
Publication date: 2003-03-05
Inventor: TAKEGAWA YOSHIAKI; ITO KATSUYA; HAYAKAWA SATOSHI; TAHODA TADASHI; YONEDA SHIGERU; NOSE KATSUHIKO
Applicant: TOYO BOSEKI
Classification: B31D1/02; B29C61/06; C08J5/18; B29K105/02; B29L7/00; B31D1/00; B29C61/06; C08J5/18; (IPC1:7) B29C61/06; B31D1/02; C08J5/18; B29K105/02; B29L7/00; C08L101/00
European: Application number: JP20010257671; 20010828
Priority number(s): JP20010257671; 20010828
View: ITPADDOC patent family
View forward citations

Report a data error here

Abstract of JP2003062903

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat shrinkable film which is suitable as a packaging material used for coating, binding, sheathing or the like of a container or the like or particularly the heat shrinkable film which has an excellent applicability to a heating storage container and an excellent slipperiness and to provide a label using the same and the container. **SOLUTION:** In the heat shrinkable film, a length change ratio to a length before treating after a tension of 51.18 gf is loaded for one minute in a main shrinking direction in an environment of 110 deg.C is 90% or less. The film of a label shape of a cylindrical tubular container in which a main shrinking direction becomes a cylindrical sectional direction is mounted at a bottle, and a static frictional coefficient on a surface of the film under a temperature condition of 55 deg.C after the heat shrinkage is 0.33 or less.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-62903

(P2003-62903A)

(43) 公開日 平成15年3月5日 (2003.3.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	フォーマット* (参考)
B 2 9 C 61/06		B 2 9 C 61/06	3 E 0 7 5
B 3 1 D 1/02		B 3 1 D 1/02	Λ 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C E T	C 0 8 J 5/18	C E T 4 F 2 1 0
	C F D		C F D
// B 2 9 K 105:02		B 2 9 K 105:02	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-257671(P2001-257671)

(22) 出願日 平成13年8月28日 (2001.8.28)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 武川 善紀

滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 伊藤 勝也

滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100091683

弁理士 ▲吉▼川 俊雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性フィルム、これを用いたラベル、及び容器

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、容器等の被覆、結束、外装などに用いられる包装材として好適な熱収縮性フィルム、特に加熱保存容器への優れた適用性を有し、滑りに優れる熱収縮性フィルム、これを用いたラベルおよび容器を提供する。

【解決手段】 主収縮方向において、温度110℃の環境下、51.18gfの張力を1分間負荷させる処理後の、前記処理前の長さに対する長さ変化率が0%以上90%以下であり、主収縮軸方向が円筒形断面方向となる円筒形チューブ状の容器のラベル形状としてボトルに装着させ、熱収縮後の、55℃の温度条件下でのフィルム表面の静摩擦係数が0.33以下であることを特徴とする熱収縮性フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主収縮方向において、温度110℃の環境下、51.18gfの張力を1分間負荷させる処理後の、前記処理前の長さに対する長さ変化率が0%以上90%以下であり、主収縮軸方向が円筒形断面方向となる円筒形チューブ状の容器のラベル形状としてボトルに装着させ、熱収縮後の、55℃の温度条件下でのフィルム表面の静摩擦係数が0.33以下であることを特徴とする熱収縮性フィルム。

【請求項2】 主収縮方向において、温度110℃の環境下、51.18gfの張力を1分間負荷させる処理後の、前記処理前の長さに対する長さ変化率が0%以上50%以下であり、主収縮軸方向が円筒形断面方向となる円筒形チューブ状の容器のラベル形状としてボトルに装着させ、熱収縮後の、55℃の温度条件下でのフィルム表面の静摩擦係数が0.33以下であることを特徴とする熱収縮性フィルム。

【請求項3】 主収縮方向において、100℃から10℃毎に150℃までの各温度で、1分間加熱する処理後の、前記処理前の長さに対するそれぞれの長さ変化率の最大値である最大熱収縮率が40%以上であることを特徴とする請求項1または2記載の熱収縮性フィルム。

【請求項4】 ポリエステル系樹脂から主としてなることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の熱収縮性フィルム。

【請求項5】 ポリスチレン系樹脂から主としてなることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の熱収縮性フィルム。

【請求項6】 ポリスチレン系樹脂が、シンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂を含有することを特徴とする請求項5記載の熱収縮性フィルム。

【請求項7】 請求項1乃至6のいずれか一項に記載の熱収縮性フィルムから構成されることを特徴とするラベル。

【請求項8】 ボトルに装着して熱収縮させた後ボトルから剥離した状態で、ボトルの最大径部分に相対した部分が、主収縮方向において、温度110℃の環境下、51.18gfの張力を1分間負荷させる処理後の、前記処理前の長さに対する長さ変化率が0%以上90%以下であることを特徴とする請求項7記載のラベル。

【請求項9】 請求項7または8記載のラベルを装着してなる容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、容器等の被覆、結束、外装などに用いられる包装材として好適な熱収縮性フィルム、特に加熱保存容器への優れた適用性を有し、滑りに優れる熱収縮性フィルム、これを用いたラベルおよび容器に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱収縮性フィルムは、収縮性という機能を有するため、接着剤や留め具等の固定手段を用いず、フィルム自体の収縮力と賦形性によって対象物に積層一体化させることができる。従って、積層や被覆による対象物の機械的保護ばかりでなく、結束、封緘などの機能も有する。さらに熱収縮フィルム自体に特殊な機能を有する場合、積層により、対象物に後付にてその特殊機能を付加することができる。この性質は、対象物の保存や流通時における保護と、表示性および意匠性の付与が主目的である包装分野に於いて有効に用いられている。例えば、ガラス製およびプラスチック製のボトルを含む瓶や、缶などの各種容器、及びパイプ、棒、木材、各種棒状体などの長尺物、または枚様体等の、被覆用、結束用、外装用又は封緘用として利用される。具体的には、表示、保護、結束、および機能化による商品価値の向上などを目的として、瓶のキャップ部、肩部、及び胴部の一部又は全体を被覆する用途に用いられる。さらに、箱、瓶、板、棒、ノートなどの被包装物を複数個ずつ集積して包装する用途や、被包装物にフィルムを密着させて該フィルムにより包装する（スキンパッケージ）用途などにも用いられる。このときフィルムにあらかじめ表示、意匠目的の造形が付与されている場合、ラベルという商品となる。

【0003】 熱収縮性フィルムの素材としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、脂肪族系ポリオレフィン、およびその誘導体、塩酸ゴムなどが用いられている。通常、これらの素材からなるフィルムをチューブ状に成形し、例えば瓶にかおせたり、パイプなどを集積した後、熱収縮させることにより包装や結束が行なわれる。しかし、従来の熱収縮性フィルムは、いずれも耐熱性が乏しく、高温でのボイル処理やレトルト処理に耐えないため、食品、衛生用品、医薬品用途に適用する場合、高温での殺菌処理ができないという欠点がある。例えばレトルト処理を行うと、従来のフィルムは処理中に破損しやすいという問題点があった。

【0004】 また、熱収縮性フィルムの有用性から、従来、熱収縮性フィルムではないフィルム、ラベルが使用されてきた分野にも熱収縮性フィルムが用いられるようになってきている。特に飲料容器のラベルは、紙や熱収縮性フィルムではないフィルムからなる貼り付けラベルから熱収縮性ラベルに置き換わってきたものが多い。このような場合、容器及び内容物の保護のために特殊な機能が必要とされ、特に、収縮装着後に経験する高温環境が多様化しているため、熱収縮性フィルムの耐熱性の向上が要求されている。例えば、従来はガラス瓶や金属缶入り飲料に対してのみ行われていた加熱保存が、プラスチックボトルの耐熱性改良により、プラスチックボトル入り飲料に対しても可能となった。そのため街中や駅の売店にてホットベンダー等の保温自動販売装置中に、缶飲料と共に熱収縮性フィルムのラベルを装着したボトルが置

かれるようになってきた。このような場合、従来の熱収縮性フィルムは、装着された容器の加熱保存中や保存後に、軟化、脆化等によるラベル欠陥を生じ易い。特にホットベンダーは、飲料の温度を約55℃にするために、容器の通路の大部分は約50℃～75℃にコントロールされているが、ベンダー内で部分的、一時的に120℃を超える場合もあり、ベンダーの高温部分に圧接される熱収縮性フィルムは、過度の温度圧力条件下に晒されて欠陥が生じることがあった。更に、フィルムの滑り性が低くなり、商品の軋轢や停滞が生じて、復旧に手間がかかるという問題もあった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、熱収縮率が十分に大きく、熱収縮時にフィルムに収縮むらが発生せず、美麗な外観をもち、さらに収縮後に高温条件下にさらされてもその外観を安定して保持し、とくにホットベンダー等の保温自動販売装置中での加熱保存に最適であって、さらに滑り性に優れて、装着後に被装着物が軋轢や停滞することなく、搬送可能な熱収縮性フィルム、これを用いたラベル、及び容器を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、主収縮方向において、温度110℃の環境下、51.18gfの張力を1分間負荷させる処理後の、前記処理前の長さに対する長さ変化率が0%以上90%以下であり、主収縮軸方向が円筒形断面方向となる円筒形チューブ状の容器のラベル形状としてボトルに装着させ、熱収縮後の、55℃の温度条件下でのフィルム表面の静摩擦係数が0.33以下であることを特徴とする熱収縮性フィルムである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の熱収縮性フィルムを構成する素材は、後述の長さ変化率で表される熱収縮特性を現出可能であれば特に限定されないが、ポリエステル系樹脂および／またはポリスチレン系樹脂であるのが、フィルム形成時に所望の熱収縮特性を得やすく、好ましい。

【0008】上記ポリエステル系樹脂を構成するポリエステルは特に限定されないが、ジカルボン酸成分とジオール成分とを構成成分とするポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステルが挙げられる。なお、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムを構成するポリエステル系樹脂は2種以上のポリエステルを含有していても良い。上記のポリエステルの構成するジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。上記のポリエステルの構成するジオール成分としては、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1、4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

【0009】上記構成成分以外の単量体成分としては、例えば、ビスフェノールSのエチレンオキサイド誘導体、セバチン酸等が挙げられる。

【0010】本発明の熱収縮性フィルムを構成する素材として、ポリエステル系樹脂を用いる場合、2種以上のポリエステルの混合及びその配合比、2種以上のポリエステル成分の共重合体の使用およびその成分量比、上記構成成分以外の単量体成分を含有するポリエステル共重合体の使用およびその成分量比、さらには後述のような延伸条件等の製造条件の調整、添加剤の配合などにより、所望の熱収縮特性を得ることができる。このようなポリエステル系樹脂を用いることにより、ポリエステルの優れた耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性に加え、熱収縮特性、接着性の向上が得られる。

【0011】上記ポリエステルは、いずれも従来の方法により重合して製造され得る。例えば、ジカルボン酸とジオールとを直接反応させる直接エステル化法、ジカルボン酸ジメチルエステルとジオールとを反応させるエステル交換法などを用いて、ポリエステルが得られる。重合は、回分式および連続式のいずれの方法で行われてもよい。

【0012】本発明の熱収縮性フィルムを構成する素材として、ポリスチレン系樹脂を用いるときは、2種以上のポリスチレン系樹脂の混合及びその配合比、2種以上のポリスチレン成分の共重合体の使用およびその成分量比、スチレン以外の単量体成分を含有するポリスチレン共重合体の使用およびその成分量比、さらには後述のような延伸条件等の製造条件の調整、可塑化剤、ポリスチレン重合時あるいは重合体への相溶化剤等の添加剤の配合などにより、所望の熱収縮特性を得ることができる。特に、シンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂を含有することが好ましい。さらに好ましくは、ポリスチレン系樹脂として、シンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂を用いるのがよい。シンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂を用いることにより、機械的強度、加熱保存時などの耐熱性が向上する。このようなポリスチレン系樹脂を用いることにより、ポリスチレンの、密度が低く、リサイクル工程での分離に有利である点に加え、耐熱性、特に加熱保存時などの耐熱性に優れ、フィルム形成後に経時的に収縮することによる印刷ピッチの変化が低減し、ラベルとして高精度の印刷を行うこともできる。更に印刷インクに含まれる溶剤に対する耐久性も向上し、印刷性に優れる。

【0013】上記シンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂は、側鎖であるフェニル基および／または置換フェニル基を核磁気共鳴法により定量するタクテイシテイにおいて、ダイアッド(構成単位が2個)で好ましくは75%以上、さらに好ましくは85%以上であるのがよく、また、ペンタッド(構成単位が5個)で

好ましくは30%以上、さらに好ましくは50%以上であるのがよい。

【0014】本発明に使用するポリスチレン系樹脂を構成するポリスチレン成分としては、ポリスチレン、ポリ(p-, m-, またはo-メチルスチレン)、ポリ(2, 4-, 2, 5-, 3, 4-, または3, 5-ジメチルスチレン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)等のポリ(アルキルスチレン)、ポリ(p-, m-, またはo-クロロスチレン)、ポリ(p-, m-, またはo-プロモスチレン)、ポリ(p-, m-, またはo-フルオロスチレン)、ポリ(o-メチル-p-フルオロスチレン)等のポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(p-, m-, またはo-クロロメチルスチレン)等のポリ(ハロゲン化置換アルキルスチレン)、ポリ(p-, m-, またはo-メトキシスチレン)、ポリ(p-, m-, またはo-エトキシスチレン)等のポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(p-, m-, またはo-カルボキシメチルスチレン)等のポリ(カルボキシアルキルスチレン)ポリ(p-ビニルベンジルプロピルエーテル)等のポリ(アルキルエーテルスチレン)、ポリ(p-トリメチルシリルスチレン)等のポリ(アルキルシリルスチレン)、さらにはポリ(ビニルベンジルジメトキシホスファイド)等が挙げられる。

【0015】本発明の熱収縮性フィルムを構成する素材として、ポリスチレン系樹脂を用いる場合、熱収縮開始温度を低くすることや、耐衝撃性の向上を目的として、可塑化剤、相溶化剤等を、ポリスチレン重合時あるいは重合体へ配合するのが好ましい。

【0016】本発明の熱収縮性フィルムを構成する素材として、ポリスチレン系樹脂を用いる場合、特に、ポリスチレン系樹脂に対し、熱可塑性樹脂および/またはゴム成分を添加することが好ましい。上記熱可塑性樹脂としてはアタクチック構造を有するポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂等のポリスチレン系樹脂をはじめ、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン4、ポリヘキサメチレンアジパミド等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂等が挙げられる。上記ゴム成分としては、スチレン系化合物をその構成成分として含有するゴム状共重合体が好ましく、スチレンとゴム成分から、それぞれ一種以上を選んで共重合したランダム、ブロックまたはグラフト共重合体が挙げられる。このようなゴム状共重合体としては、例えばスチレン-ブタジエン共重合体ゴム、スチレン-イソブレンブロック共重合体、さらにこれらのブタジエン部分の一部あるいは全部を水素化したゴム、アクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、アクリロニトリル-アルキルアクリ

レート-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、メタクリル酸メチル-アルキルアクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム等が挙げられる。上記の、スチレン系化合物をその構成成分として含有するゴム状共重合体は、スチレン単位を有するため、主としてシンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂に対する分散性が良好であり、その結果、ポリスチレン系樹脂に対する物性改良効果が大い。特に、相溶性調整剤としては、上記のスチレン系化合物をその構成成分として含有するゴム状共重合体が好適である。

【0017】ゴム成分としては、他に、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ネオプレン、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、アクリルゴム、ポリエーテル-エステルゴム、ポリエステル-エステルゴム等が使用できる。

【0018】本発明の熱収縮性フィルムを構成する素材として、ポリスチレン系樹脂を用いる場合、ポリスチレン系樹脂の重量平均分子量は好ましくは10,000以上、さらに好ましくは50,000以上である。重量平均分子量が10,000未満のものは、フィルムの強伸度特性や耐熱性が低下しやすい。重量平均分子量の上限は特に限定されないが、1,500,000以上となると、延伸張力の増大に伴う破断の発生等が生じることがあるため、1,500,000未満であることが好ましい。

【0019】本発明の熱収縮性フィルムには、静電密着性、易滑性、延伸性、加工適性、耐衝撃性等を向上させるためや、粗面化、不透明化、空洞化、軽量化等を目的として、他の樹脂、可塑化剤、相溶性調整剤、無機粒子、有機粒子、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤等を適宜配合できる。

【0020】本発明の熱収縮性フィルムを構成する素材として、上記のようなポリエステル系樹脂および/またはポリスチレン系樹脂を用いることにより、各種の熱収縮特性に優れ、ラベル形成時などのインクとの接着性などの印刷性に優れ、フィルムの印刷面にピンホールなどが発生することもない。さらに、廃棄性に優れ、焼却された場合の環境への影響も少ない。

【0021】上記のような本発明の熱収縮性フィルムを構成する素材は、従来一般に使用される押し出し法、カレンダー法等の方法によりフィルム状に形成される。フィルムの形状は、例えば平面状またはチューブ状であり、特に限定されない。延伸方法も、従来一般に使用されるロール延伸法、長間隙延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法等の方法を使用できる。上記方法のいずれにおいても、延伸は逐次2軸延伸、同時2軸延伸、1軸延伸、及びこれらの組合わせのいずれによって行ってもよい。上記2軸延伸では、縦横方向の延伸は同時に行われてもよいが、どちらか一方を先に行う逐次2軸延

伸が効果的であり、その縦横の順序はどちらが先でもよい。本発明の熱収縮性フィルムを構成する素材としてポリエステル系樹脂および／またはポリスチレン系樹脂を使用する場合の好ましい条件について以下に示す。延伸倍率は1.0倍から6.0倍であるのが好ましく、所定の一方の倍率と該方向と直行する方向の倍率が同じであっても異なってもよい。延伸工程においては、フィルムを構成する樹脂のガラス転移温度(T_g)以上($T_g + 50$) $^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で予熱を行うのが好ましい。延伸後の熱固定では、延伸を行った後に、 $30^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の加熱ゾーンを約1秒 \sim 30秒通すことが好ましい。また、フィルムの延伸後であって、熱固定を行う前、もしくは行った後に、適度な度合で弛緩処理を行ってもよい。さらに、上記延伸後、伸張あるいは緊張状態に保ってフィルムにストレスをかけながら冷却する工程、あるいは、該処理に引き続いて緊張状態を解除した後にさらに冷却工程を付加してもよい。

【0022】本発明の熱収縮性フィルムの厚さは特に限定されないが、 $6 \sim 250 \mu\text{m}$ の範囲であるのが好ましい。

【0023】本発明の熱収縮性フィルムは、主収縮方向において、温度 110°C の環境下、 51.18 gf の張力を1分間負荷させる処理後の、前記処理前の長さに対する長さ変化率が0%以上90%以下である必要がある。好ましくは、前記長さ変化率が0%以上70%以下であるのがよく、さらに好ましくは0%以上50%以下であるのがよい。

【0024】熱収縮性フィルムが最も過酷な条件に晒されるのは、ラベル等として熱収縮装着させた後の圧縮状態において、ホットベンダー等により加熱保存される場合である。従って、加熱保存時に受けやすい温度 110°C の環境下、収縮挙動と同時に起こっている圧縮力によるクリープの度合いを、圧縮の代わりに張力によるクリープの度合いを限定することにより、加熱保存時の耐熱性を向上させることができる。クリープの度合いは長さ変化率によって表される。上記長さ変化率が上記範囲にあるものは最も過酷な加熱保存状態等における耐熱性に優れる。前記長さ変化率が小さい程クリープを起こしにくい。

【0025】なお、本発明の熱収縮性フィルムはラベルとした場合に、ボトルに装着して熱収縮させた後ボトルから剥離した状態で、ボトルの最大径部分に相対した部分が、主収縮方向において、温度 110°C の環境下、 51.18 gf の張力を1分間負荷させる処理後の、前記処理前の長さに対する長さ変化率が0%以上90%以下であるのが好ましい。ラベルを形成してボトルに装着し、熱収縮させた場合、ボトルの最大径部分に相対する部分は収縮がほとんどないため、主収縮方向において、温度 110°C の環境下、 51.18 gf の張力を1分間負荷させる処理後の、前記処理前の長さに対する長さ変

化率が0%以上90%以下であれば、耐熱性は問題ないが、上記熱収縮後の長さ変化率が0%以上90%以下であることにより、より過酷な加熱保存状態等における耐熱性に優れる。

【0026】上記長さ変化率を上記範囲方法とする方法としては、例えば、熱収縮性フィルムを構成する樹脂の種類や配合比、特にガラス転移温度の高い原料樹脂の選択や、フィルムの結晶性を高くすること、フィルムを構成する樹脂の相溶性を高くすること、フィルムの製造条件の調整、特に延伸条件を制御して収縮応力を多く残存させ、硬さに寄与させる、延伸工程における温度経過時間及びフィルムの配向状態の制御により、フィルムの結晶化度や配向結晶を制御する等の方法などが挙げられる。

【0027】本発明の熱収縮性フィルムは、主収縮軸方向が円筒形断面方向となる円筒形チューブ状の容器のラベル形状としてボトルに装着させ、熱収縮後の、 55°C の温度条件下でのフィルム表面の静摩擦係数が0.33以下である必要がある。上記静摩擦係数が0.33以下であると、ホットベンダー等の保温自動販売装置中でフィルムの被装着物が軋轢や停滞を生じることなく、搬送可能となる。好ましくは、上記静摩擦係数が0.27以下、さらに好ましくは0.21以下であると、搬送性が向上する。さらに、上記静摩擦係数が0.18以下、特に好ましくは0.14以下であると、フィルムの被装着物をホットベンダー等の保温自動販売装置に補充する際の滑り性も向上し、補充作業の作業性も向上する。

【0028】上記静摩擦係数を上記範囲方法とする方法としては、例えば、フィルムの表面に滑剤の含有などにより易滑性を有する層を形成する方法や、滑剤をフィルム中に含有させる方法が挙げられる。上記滑剤としては、無機系不活性粒子、有機系不活性粒子などが挙げられる。無機系不活性粒子としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄等の金属酸化物、アルミナ/シリカ複合酸化物、カオリン、タルク、ゼオライト、ムライトなどの天然または合成酸化物、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、フッ化カルシウムなどの難溶性無機金属塩などが挙げられる。有機系不活性粒子としては、架橋ポリスチレン系樹脂粒子、架橋ポリアクリル酸エステル系樹脂粒子、架橋ポリメタクリル酸エステル系樹脂粒子、シリコン粒子等が挙げられる。上記粒子の表面改質を行ったものでも良い。これらの滑剤は1種を単独で用いても、2種以上を併用しても良い。上記滑剤の平均粒子径は、所望の静摩擦係数の点から、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲であるのが好ましく、形状は特に限定されない。また、フィルム中に含有させる場合の、滑剤の配合量は所望の静摩擦係数に応じて適宜設定されるが、フィルムの構成成分に対し10000ppm以下となるようにするのが好ましい。

【0029】本発明の熱収縮性フィルムは、主収縮方向

において、100℃から10℃毎に150℃までの各温度で、1分間加熱する処理後の、前記処理前の長さに対する長さ変化率の最大値である最大熱収縮率が40%以上であるのが好ましい。最大熱収縮率が40%未満であると、一般に使用されるボトルの胴部分のラベル（胴ラベル）として使用する場合に収縮が不足し、ボトルに密着させにくくなる。さらに好ましくは、最大熱収縮率が50%以上であるのがよい。最大熱収縮率が50%以上であれば、高い収縮性の必要なPETボトルのラベルとしても収縮不足が生じない。さらに好ましくは最大熱収縮率が60%以上、特に好ましくは70%以上であるのがよい。最大熱収縮率が上記範囲であれば、複雑な形状の容器に対するフルラベルとしても収縮不足が生じない。

【0030】最大熱収縮率を上記範囲方法とする方法としては、例えば、熱収縮性フィルムを構成する樹脂の種類や配合比、特に熱収縮性フィルムを構成する素材の相溶状態の調整や、フィルムの製造条件の調整、特に高延伸倍率化、熱固定の低減等が挙げられる。

【0031】本発明の熱収縮性フィルムは、容器等の被覆、結束、外装などに用いられる包装材として好適に用いられ、本発明の熱収縮性フィルムを用いることにより美麗な外観を得ることができる。特に、本発明の熱収縮性フィルムにより構成されるラベルは、被覆性に優れ、容器の包装用として好適である。また本発明の熱収縮性フィルムは、加熱保存容器への優れた適用性を有し、本発明の熱収縮性フィルムにより構成されるラベルを装着した容器等は、収縮後に高温条件下にさらされても、ラベルがその外観を安定して保持し、ホットベンダーのような加熱保存自動販売装置内での過酷な条件下においても溶融、軟化、脆化、破断等の欠陥を生じない。また、

$$D(\%) = \{(A-50)/50\} \times 100 \quad \text{式1}$$

【0034】(2) 最大熱収縮率

実施例1～5、比較例1、2の熱収縮性フィルムを、主収縮方向を長手方向として、幅15mmとなるように裁断し、長手方向に200mm間隔で標線を記して試験片とした。100℃から10℃毎に150℃までの各温度に設定した熱風循環式恒温器（（株）鵬製作所製、FX-1：ダンパー閉、クイックヒーターON）中に、試験

$$D'(\%) = \{(200-B)/200\} \times 100 \quad \text{式2}$$

【0035】(3) 収縮斑

実施例1～5、比較例1、2の熱収縮性フィルムにメタリック裏印刷を施し、後述の角形耐熱PETボトル用ラベルとなるサイズ（主収縮方向が円形の断面となり、主収縮方向と直行する方向の長さが16cm）の円筒形にチューブ化してラベルを形成した。該ラベルを350ccの角形耐熱PETボトルに首部まで被せ、シュリンクトンネルを通過させた。シュリンクトンネルにおける条件は、第1ゾーンが100℃で滞留時間4.5秒、第2ゾーンが140℃で滞留時間5秒とした。シュリンクト

滑り性に優れるため、装着後に被装着物が軋轢や停滞することなく、搬送可能である。従って、本発明の熱収縮性フィルムにより構成されるラベルは、耐熱プラスチックボトル、ガラス瓶、金属容器、陶磁器等の種々の容器のラベルとして使用することができる。

【0032】以下に、試験例、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0033】試験例

1. 試験方法

(1) 加熱、張力負荷処理後の長さ変化率

実施例1～5、比較例1、2の熱収縮性フィルムを、主収縮方向を長手方向として幅5mm、長さ100mmに裁断し、中程に長手方向に50mm間隔で標線を記して試験片とした。該試験片の一方の端に、50gの分銅を、重量1.18gのクリップを用いて取り付け、他方の端を適当な治具にて固定してフィルムおよび分銅が垂下するようにした。これを110℃に設定した熱風循環式恒温器（（株）鵬製作所製、FX-1：ダンパー閉、クイックヒーターON）中に、試験片が恒温器の中央に位置するように静置し、1分間加熱した。恒温器中から、試験片を取り出して冷却した後、標線間の距離（A：単位mm）を測定し、加熱、張力負荷処理（温度110℃の環境下、51.18gfの張力を1分間負荷）後の処理前の長さに対する長さ変化率D（単位%）を下記の式1を用いて算出した。なお、「主収縮方向」は、フィルムの縦方向及び横方向について、下記の最大熱収縮率を測定し、該最大熱収縮率の大きい方向を主収縮方向とした。実施例及び比較例のフィルムにおいては横方向が主収縮方向であった。

片が恒温器の中央に位置するように静置し、それぞれ1分間加熱した。恒温器中から、試験片を取り出して冷却した後、標線間の距離（B：単位mm）を測定し、処理後の処理前の長さに対する長さ変化率D'（単位%）を下記の式2を用いて算出した。この長さ変化率D'の内、最大値を最大熱収縮率とした。

ンネル通過後、熱収縮したラベルの収縮むらによる印刷の濃淡を目視により、下記の基準に従って評価した。

◎；むら、しわ、ゆるみ等の欠点が認められず、非常に良好

○；むら、しわ、ゆるみ等の欠点がほとんど認められず、良好

△；むら、しわ、ゆるみ等の欠点が明確に認められ、良好でない

×；むら、しわ、ゆるみ等の欠点が多く、不良

【0036】(4) 加熱保存耐性

上記(3)の収縮率評価に使用した、実施例1～5、比較例1、2の熱収縮性フィルムからなるラベルを装着したボトル(加熱後)にできるだけ空気を除去して水を充たし、キャップにより密封した。該ボトルを110℃に加熱した実験室用ホットプレート上に横向きに載置して72時間放置した後、ラベルの状態を目視により、下記の基準に従って評価した。

- ; ラベルに欠陥があまり認められず、良好
- △; ラベルに欠陥が明確に認められ、良好でない
- ×; ラベルに欠陥が多く、不良

【0037】(5) フィルム表面の静摩擦係数

上記(3)の収縮率評価に使用した、実施例1～5、比較例1、2の熱収縮性フィルムからなるラベルを装着し

$$\text{静摩擦係数} = \tan \theta$$

θ (単位 deg): ボトルが滑り始めるバットの持ち上げ角

【0038】2. 試験結果

上記試験(1)～(5)の結果を表2に示す。

【0039】

【実施例】実施例1

構成成分として4-メチルスチレンを30mol%共重合してなるシンジオタクチックポリスチレン(重量平均分子量300000)を主体樹脂とし、構成成分としてスチレンを25wt%となるよう共重合してなるスチレン-ブタジエン共重合ゴムをゴム成分として、重量比で8対2(主体樹脂/ゴム成分)の割合で混合した組成物100重量部に対して、相溶性調整用に改質剤として、ハイスチレンゴム(スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、構成成分としてスチレンを85wt%となるよう含有)を5重量部、滑剤として、平均粒子径0.85 μ mの非晶質アルミノシリケート粒子をフィルム構成成分に対し2000ppmとなるように配合して溶解混練しポリマーチップとした後、乾燥した。これを245℃で溶解し、800 μ mのリップギャップを有するTダイから押し出して、40℃の冷却ロールに静電印加法により密着させて冷却固化し、無定形シートを得た。該無定形シートを、110℃に予熱し、延伸温度90℃で横方向に倍率5.0倍に延伸した後、60℃で15秒熱固定処理を行って、厚さ50 μ mの熱収縮性フィルムを得た。該フィルムの片面の全面に半調印刷により画像を形成し、実施例とした。

【0040】実施例2

主体樹脂を、構成成分として4-メチルスチレンを50mol%共重合してなるシンジオタクチックポリスチレン(重量平均分子量300000)とし、滑剤として、平均粒子径1.80 μ mのシリカ粒子をフィルム構成成分に対し2500ppmとなるように配合した以外は、実施例1と同様にして、厚さ50 μ mの熱収縮性フィルムを得た。

【0041】実施例3

たボトル(加熱後)に55℃、350ccの温湯を充たし、キャップにより密封した。該ボトルを、ステンレス角形バット(420mm×630mm×150mm、SUS 304製、2枚取、(株)井内盛栄堂)内の中央に、ボトルの長手方向とバットの長手方向が直交するように横向きに載置して、55℃に設定した熱循環式恒温器((株)鵬製作所製、FX-1:ダンパー閉、クイックヒーターON)中に、バットが恒温器の中央に位置するように静置し、1時間加熱した。恒温器から取り出したバットの短辺の一方を小型ジャッキにより徐々に持ち上げ、傾斜法によりフィルム(ラベル)表面の静摩擦係数を下記式3を用いて測定した。

式3

主体樹脂を、構成成分として4-メチルスチレンを50mol%共重合してなるシンジオタクチックポリスチレン(重量平均分子量300000)とし、主体樹脂と、ゴム成分である、構成成分としてスチレンを25wt%となるよう共重合してなるスチレン-ブタジエン共重合ゴムとの混合比を、重量比で7対3(主体樹脂/ゴム成分)で混合した組成物を用い、滑剤として、平均粒子径2.00 μ mの架橋アクリル系樹脂粒子をフィルム構成成分に対し2000ppmとなるように配合した以外は、実施例1と同様にして、厚さ50 μ mの熱収縮性フィルムを得た。

【0042】実施例4

改質剤を、ハイスチレンゴムの水素添加物とし、滑剤として、平均粒子径1.50 μ mの架橋スチレン系樹脂粒子をフィルム構成成分に対し2000ppmとなるように配合した以外は、実施例1と同様にして、厚さ50 μ mの熱収縮性フィルムを得た。

【0043】実施例5

主体樹脂として、ポリエチレンテレフタレート(PET)を8wt%、ポリエチレンナフタレート(PEN)を2wt%、滑剤として、平均粒子径1.00 μ mのシリカ粒子をフィルム構成成分に対し1500ppmとなるように含有した、構成成分としてビスフェノールSのエチレンオキサイド誘導体を30mol%共重合してなるポリエチレンテレフタレート60wt%、構成成分としてセバチン酸を30mol%共重合してなるポリエチレンテレフタレート30wt%配合したポリエステル組成物を用い、該ポリエステル組成物を、280℃で溶解し、0.7mmのリップギャップを有するTダイから押し出して、30℃の冷却ロールに静電印加法により密着させて冷却固化し、無定形シートを得た。該無定形シートを、90℃に予熱し、延伸温度80℃で横方向に倍率5.0倍に延伸した後、80℃で5秒熱固定処理を行って、厚さ40 μ mの熱収縮性フィルムを得た。該フィルムの片面の全面に半調印刷により画像を形成し、実施例とした。

【0044】比較例1

主体樹脂を、アタクティックポリスチレンとし、滑剤として、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム粒子をフィルム構成成分に対し400ppmとなるように配合した以外は、実施例1と同様にして、厚さ $50\mu\text{m}$ の熱収縮性フィルムを得た。

【0045】参考例1

主体樹脂を、共重合成分を含有しないシンジオタクティックポリスチレンとし、主体樹脂と、ゴム成分である、構成成分としてスチレンを25wt%となるよう共重合してなるスチレン-ブタジエン共重合ゴムとの混合比を、重量比で5対5（主体樹脂/ゴム成分）で混合した組成物を用い、滑剤として、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム粒子をフィルム構成成分に対し400pp

mとなるように配合し、さらに改質剤を使用しない以外は、実施例1と同様にして、厚さ $50\mu\text{m}$ の熱収縮性フィルムを得た。

【0046】

【発明の効果】本発明の熱収縮性フィルムは、実用上十分に熱収縮率が大きく、熱収縮時に、収縮工程での温度のゆらぎや不均一にかかわりなく均等に収縮して、収縮むらが発生せず、美麗な外観を呈する。さらに収縮後に高温条件下にさらされても、たるみやしわが発生せず、その外観を安定して保持し、ラベルとして容器に装着して使用した場合、ホットベンダー等により加熱保存しても欠陥が生じず、また、装着後に被装着物が軋轢や停滞することなく、搬送可能であって、好適に使用できる。

【表1】

	主体樹脂		ゴム成分	主体樹脂とゴム成分の比率(重量比)	改質剤	滑剤		延伸倍率(倍)
	種類	4-メチル共重合量(mol%)				種類	配合量(μm)	
実施例1	PS1	30	G1	8/2	a	K1	2000	5.0
実施例2	PS1	50	G1	8/2	a	K2	2500	5.0
実施例3	PS1	50	G1	7/3	a	K3	2000	5.0
実施例4	PS1	30	G1	8/2	b	K4	2000	5.0
実施例5	PEs	—	—	—	—	K5	900	5.0
比較例1	PS2	—	G1	8/2	a	K6	400	5.0
比較例2	PS3	—	G1	5/5	—	K6	400	5.0

主体樹脂

PS1：4-メチルスチレン共重合シンジオタクティックポリスチレン

PS2：アタクティックポリスチレン

PS3：シンジオタクティックポリスチレン

PEs：ポリエステル組成物

ゴム成分

G1：スチレン（25wt%）-ブタジエン共重合体

改質剤

a：ハイスチレンゴム（スチレン85wt%）

b：ハイスチレン水添物

滑剤

K1：非晶質アルミノシリケート粒子（平均粒径 $0.85\mu\text{m}$ ）

K2：シリカ粒子（平均粒径 $1.80\mu\text{m}$ ）

K3：架橋アクリル系樹脂粒子（平均粒径 $2.00\mu\text{m}$ ）

K4：架橋スチレン系樹脂粒子（平均粒径 $1.50\mu\text{m}$ ）

K5：シリカ粒子（平均粒径 $1.00\mu\text{m}$ ）

K6：炭酸カルシウム粒子（平均粒径 $1.00\mu\text{m}$ ）

【表2】

	(1) 長さ変化率(%)	(2) 最大 熱収縮率(%)	(3) 収縮率	(4) 加熱保存耐性	(5) 静摩擦係数
実施例 1	18	63	○	○	0.19
実施例 2	80	72	◎	○	0.19
実施例 3	80	75	◎	○	0.17
実施例 4	0	69	◎	○	0.16
実施例 5	16	68	○	○	0.19
比較例 1	120	63	◎	×	0.24
比較例 2	0.23	51	△	○	0.34

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷ 識別記号 F I (参考)
 B 2 9 L 7:00 B 2 9 L 7:00
 C 0 8 L 101:00 C 0 8 L 101:00

(72)発明者 早川 聡 (72)発明者 野瀬 克彦
 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
 洋紡績株式会社犬山工場内 東洋紡績株式会社本社内

(72)発明者 多保田 規 Fターム(参考) 3E075 BA83 CA02 DD00 GA04
 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東 4F071 AA22 AA43 AF28Y AF61Y
 洋紡績株式会社犬山工場内 AH04 AH05 AH06 BB07 BC01
 BC04

(72)発明者 米田 茂 4F210 AA13 AA24 AC03 AE01 AG01
 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 AH54 AH81 AR12 RA03 RC02
 東洋紡績株式会社本社内 RG04 RG43 RG67